

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR05/000914

International filing date: 29 March 2005 (29.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2004-0021056
Filing date: 29 March 2004 (29.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 June 2005 (30.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office

출원 번호 : 특허출원 2004년 제 0021056 호
Application Number 10-2004-0021056

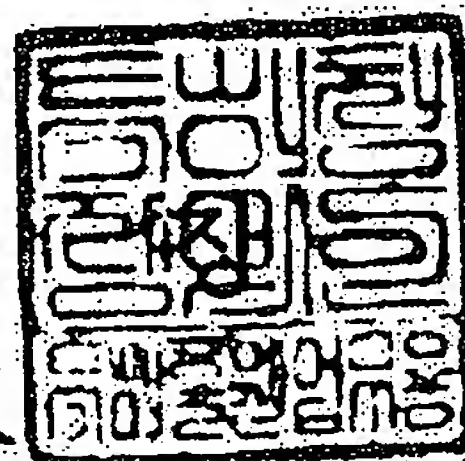
출원 일자 : 2004년 03월 29일
Date of Application MAR 29, 2004

출원인 : 주식회사 센테크
Applicant(s) CENTech.Co.,Ltd

2005 년 06 월 09 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2004.03.29
【발명의 국문명칭】	카본유연성발열메쉬 제조용 조성물 및 이를 이용한 카본유연성발열메쉬 제조 방법
【발명의 영문명칭】	Composition for producing CARBON FLEXIBLE HEATING MESH and method for producing CARBON FLEXIBLE HEATING MESH using the same
【출원인】	
【명칭】	주식회사 센테크
【출원인코드】	1-2004-010488-6
【발명자】	
【성명】	박상구
【출원인코드】	4-2002-028186-1
【심사청구】	청구
【조기공개】	신청
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 심사청구, 특허법 제64조의 규정에 의한 출원공개를 신청합니다. 출원인 주식회사 센테크 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 38,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	13 항 525,000 원

【합계】	563,000 원
【첨부서류】	1. 요약서 · 명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 온도가 상승되면 체증적으로 저항값이 상승하는 자기제어저항발열 특성을 나타내는 도전성 조성물을 사용하여 유연성이 탁월한 카본저항발열메쉬 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

【대표도】

도 2

【색인어】

전도성 입자, 저항물질, 열팽창계수, 자기제어저항발열

【명세서】

【발명의 명칭】

카본유연성발열메쉬 제조용 조성물 및 이를 이용한 카본유연성발열메쉬 제조 방법{Composition for producing CARBON FLEXIBLE HEATING MESH and method for producing CARBON FLEXIBLE HEATING MESH using the same}

【도면의 간단한 설명】

- <1> 도 1은 본 발명에 따른 카본유연성발열메쉬를 제조하기 위한 공정도를 나타낸 흐름도이다.
- <2> 도 2는 본 발명에 따른 카본유연성발열메쉬의 구조를 나타내는 단면도이다.
- <3> 도 3은 본 발명에 따른 액상실리콘고무와 폴리에틸렌의 비교 열적성질 표이다.
- <4> 도 4는 본 발명에 따른 도전성 조성물의 경화시간표이다.
- <5> 도 5는 본 발명에 따른 도전성 카본블랙의 대표적인 물성표이다.
- <6> 도 6은 본 발명에 따른 카본유연성발열메쉬의 단면도이다.
- <7> 도 7은 본 발명에 따른 온도-저항특성곡선이다.
- <8> 도 8은 기존 PTC 소자의 온도-저항특성곡선이다.
- <9> 도 9는 본 발명에 따른 실온상태에서 액상실리콘고무 속에 전도성 카본블랙의 미세구조의 단면도이다.
- <10> 도 10은 본 발명에 따른 실온보다 온도가 상승된 상태에서 액상실리콘고무

속에 전도성 카본블랙의 미세구조의 단면도이다.

<11> *도면의 주요 부분에 대한 설명*

<12>	110 ... 혼합단계	120 ... 교반단계
<13>	130 ... 성형단계	200 ... 카본유연성발열메쉬
<14>	210a,b... 단자부	220 ... 날줄
<15>	230 ... 씨줄	240 ... 구조틀 메쉬
<16>	250 ... 도전성 조성물	260 ... 절연코팅
<17>	310 ... 전도성 카본블랙	320 ... 액상실리콘고무

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<18> 기능성 고분자의 한 분야로서 전기 전도성 고분자의 중요성이 점차 커지고 있다. 고분자 재료에 전기 전도성을 부여함으로써 고분자 물질의 유용한 물리·화학적 성질의 물성 및 기능성이 우수한 장점을 얻을 수 있을 뿐 아니라 생산 원가면에서도 저렴한 절약형 재료를 얻을 수 있다. 전기 전도성 고분자의 응용 분야도 대전 방지용, 자기 발열용, 또는 전자기파 흡수 등으로 다양화, 전문화되고 있으며, 이러한 용도로 여러 가지의 전도성 복합재료가 제조되고 있다. 전도성 충전제가 함유된 반결정성 고분자는 온도를 증가시키면 고분자의 용융 영역에서 열적 팽창으로

인하여 고분자 내에 있는 충전제 입자 사이의 층이 증가하게 되어 전자의 흐름이 방해받게 되고 따라서 온도가 증가함에 따라 저항이 갑자기 크게 증가하는 현상이 나타나는데 이를 PTC(Positive Temperature Coefficient) 현상이라고 한다.

<19> 일반적으로 많은 고분자 물질들은 절연성이 좋은 재료로 인식되어 오고 있으며, 고분자 재료는 낮은 전기 전도도로 인하여 전기 절연재로서 뛰어난 역할을 하지만 CB(Carbon Black), Carbon Fiber, 금속 가루 등의 충전제를 넣어주면 전기 전도체로서의 역할을 한다. 첨가된 충전제들은 고분자 재료 내에서 전기적인 경로를 형성하여 전자들의 통로로 작용하게 된다. PTC란 고분자 재료에 전도성 입자를 넣어서 이층으로써 전도체의 역할을 하며, 특정온도나 과전류가 흐를 때 이로 인한 제품이나 전자 회로의 손상을 방지하기 위하여 사용되는 물질을 총칭한다. 전형적으로 사용되어온 PTC 소자 들은 뛰어난 열적, 전기적 보호성을 갖는다.

<20> 과부하 보호용으로 사용되는 퓨즈(fuse)의 경우는 과전류에 대하여 뛰어난 보호성능을 가지지만 과전류로 인하여 퓨즈(fuse)가 끊어져 전류가 차단되었을 경우 퓨즈(fuse)를 교환해주어야 하는 불편함이 있고, 바이메탈 스위치의 경우는 뛰어난 온도 보호성과 복귀기능을 제공해 주기는 하지만, 과전하에 대하여 민감하지 못해 정밀한 전자회로 등에는 사용이 어렵다. 이에 반해 고분자를 이용한 PTC는 과열에 대한 보호기능과 과부하에 의한 보호 기능을 모두 훌륭히 수행할 수 있는 장점이 있다.

<21> PTC소재는 온도가 상승함에 따라 전기 저항이 증가하는 성질을 가지고 있는데, 이러한 성질을 고분자에 부여함으로써 기존의 세라믹 PTC의 낮은 전기 전도도,

높은 공정단가, 그리고 고정된 형태라는 제약을 받는 단점을 보완하여 보다 우수한 성질을 이용할 수 있다. 특히 최소 저항이 크게 작아지고 제작 형태가 자유로우므로 소형 기구 설계에 이미 활발히 쓰이고 있으며, 급속히 증가하는 추세이다. 그리고 열이나 전류에 의해 차난 후 온도가 내려가고 과전류가 제거되면 교체의 불편함 없이 자동으로 복귀되는 기능 또한 갖는다. 이러한 PTC 특성 뒤에 고분자의 용융 상태에서 전도성 입자의 분산상태의 변화로 새로운 전도 네트워크가 형성되어 반대로 저항이 크게 감소하는 NTC(Negative Temperature Coefficient) 현상이 일어난다. PTC 효과에 의해 전도성 고분자에 부여된 특성은 NTC 현상에 의해 그 특성을 잃어버릴 수 있기 때문에 NTC 현상은 PTC 현상에 큰 장애가 된다. NTC 현상은 용융 상태에서의 전도성 입자의 운동에 의해 새로운 구조가 형성되어 일어나는 현상으로, 가교에 의해 전도성 입자를 강하게 부착시키는 네트워크를 형성시켜 전도성 입자의 운동을 억제시킴으로서 구조적인 안정을 얻을 수 있다.

<22> 고분자에 PTC 기능을 부여하기 위해 첨가해주는 전도성 입자로서 가장 많이 사용되는 것은 Carbon Black 과 Carbon fiber 이며, 고분자 재료로는 PE와 같은 결정성을 갖는 고분자를 사용한다.

<23> 상기 고분자 PTC 소자는 전자 제품이나 전자회로의 손상을 방지할 수 있는 역할로 제작 형태가 자유로우므로 소형 기구 설계에 이미 활발히 쓰이고 있으나, NTC 현상을 억제하기 위해 가교제를 첨가하여 경화시키므로 단단한 플라스틱구조를 갖고 있으므로 일반적인 발열체 용도에 사용하는 데는 문제점이 있다.

<24> 또한 전도성 충전제가 함유된 반결정성 고분자는 온도를 증가시키면 고분자

의 용융 영역(Switching temperature)에서 열적 팽창으로 인하여 고분자 내에 있는 충전제 입자 사이의 층이 증가하게 되어 전자의 흐름이 방해받게 되고 따라서 온도가 증가함에 따라 저항이 갑자기 크게 증가하는 현상으로 반복적인 열수축과 열팽창간의 진폭이 결정용융점까지 계속적으로 일어나기 때문에 제품의 수명이 난축되는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<25> 상술한 바와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 제조과정 단계를 단순화시키며, 자기제어저항발열 기능과 유연성이 탁월한 카본유연성발열메쉬를 제공하는데 본 발명의 목적이 있다.

【발명의 구성】

<26> 이하에서 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다.

<27> 우선, 카본유연성발열메쉬는 유연성이 탁월하여 광범위한 응용 분야에 적용함에 있다.

<28> 도 1에는 본 발명에 따른 카본유연성발열메쉬(200)를 제조하기 위한 공정 흐름도가 도시되어 있는데, 처음 혼합단계(110)에서는 액상실리콘고무와 카본블랙(carbon black)이 혼합되게 된다. 상기 액상실리콘고무와 카본블랙의 혼합비율은 질량비를 기준으로 하여 약 100 : 1 ~ 15으로 혼합된다.

<29> 여기서 액상실리콘고무를 사용하는 이유는 고분자 PTC에 사용되는 고분자 폴라스틱 재료보다 도 3의 열적성질 표와 같이 내열성, 내한성, 내오존성, 전기절연

성이 우수하며, 또한 유연성이 탁월한 성질을 갖고 있기 때문이다.

<30> 특히, 액상실리콘고무의 열팽창계수($270 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$)가 폴리에틸렌의 열팽창계수(PE, $150 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$) 보다 2배 정도 높기 때문에 카본유연성발열메쉬가 자기제어저항발열 기능을 갖게 되는 것이다.

<31> 상기 전도성 카본블랙의 대표적 물성은 도 5와 같이 입자의 크기가 40nm이하이며, 고전도성 구조 형태의 물성을 필요로 한다.

<32> 이와 같이 혼합된 후, 교반단계(120)에서는 상기 액상실리콘고무의 질량비를 기준으로 하여 약 0 ~ 100%로 하여 희석제(톨루엔 등)를 첨가한 후에 교반을 하게 되는데, 여기서, 카본블랙 함유량이 적으면 희석제를 첨가하지 않고도 상기 도전성 조성물(250)의 유동성이 확보된다. 희석제를 첨가하는 이유는 교반시 도전성 조성물(250)의 유동성을 좋게하기 위함이다.

<33> 이와 같이 교반단계(120)를 기친 후에 상기 교반된 도전성 조성물(250)은 일정한 형상의 구조를 갖는 틀(240)에 0.1mm 정도의 두께로 코팅하여 도 4와 같은 경화시간에 따라 경화시키면 경화되게 된다.

<34> 상기 성형단계(130)에서 완성되는 일정한 형상의 구조 틀 메쉬(240)는

<35> 씨줄(230)과 날줄(220)로 직조하되 씨줄 또는 날줄의 양 단부에 전원을 공급하기 위한 단자로 직조물의 씨줄 또는 날줄보다 더 길게 형성되는 단자부(210)로 구성되며, 상기 단자(210)부는 전도성이 우수한 주석도금동선, 은선 등의 양호한 도체금속선으로 직조하여 구성한 카본유연성발열메쉬(200)가 구성된다.

<36> 상기 구조 틀은 메쉬(240) 형상이나 판상, 봉상, 환상, 바 형태 등 다양한 형상의 구조 틀로 구성되어 질 수 있다.

<37> 도 6은 상기 성형단계(130)에서 완성되어진 카본유연성발열메쉬(200)의 일 단면을 예시하며, 필요에 따라 상기 도전성 조성물(250)에서 도전성 카본블랙(310)을 제외한 액상실리콘고무(320)와 희석제만으로 혼합, 교반하여 절연코팅(260)을 실시한다. 상기 절연코팅(260)은 도전성 조성물(250)과 같은 재질로 일체되어 있기 때문에 수 많은 열팽창과 열수축의 열주기에 도 박리 현상이 일어나지 않는다.

<38> 이하, 본 발명은 바람직한 최상의 실시예를 도 7과 비교예 도 8를 참조하여 상세히 설명하겠는 바, 상기 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<39> (실시예)

<40> 우선, 실시예를 통해서 도 7과 같이 온도-저항특성곡선을 도출하였다.

<41> 실시예 1은 도전성 카본블랙 10% 함유량으로 구성된 카본유연성발열메쉬(200) 시편과 실시예 2는 도전성 카본블랙 8% 함유량으로 구성된 카본유연성발열메쉬(200) 시편으로 각각 온도-저항특성을 측정하였다.

<42> 측정결과를 이하의 표 1에 나타낸다.

【표 1】

<43> 온도-저항특성곡선

온도 (℃)	저항률 ($\rho \cdot \text{cm}$)	
	실시예 1	실시예 2
20	91	-
30	129	150
40	144	220
50	156	267

60	170	312
70	187	416
80	208	468
90	250	625
100	267	939
110	312	1300
120	407	

<44> 비교예는 보편적인 고분자PTC 소자의 온도-저항특성곡선이 도 8에 도시되어 있다.

<45> 기존 PTC 소자의 온도-저항특성곡선이 도 8에 도시되어 있는 바와 같이 PTC 소자는 각각의 고분자 재료의 결정용융온도(T_m)에 의해 발열온도가 결정된다.

<46> 그러나, 본 발명의 카본유연성발열메쉬(200)는 도 7에 도시되어 있는 바와 같이 온도-저항특성이 온도가 상승되면 체증적으로 저항이 상승하는 자기제이저항 발열 특성을 나타내고 있다.

<47> 다음으로, 자기제이저항발열 메카니즘을 상세하게 도 9와 도 10를 참조하여 설명한다.

<48> 도 9는 실온상태에서 액상실리콘고무(320) 속에 전도성 카본블랙(310)의 미세구조로 배향정도의 단면이 도시되어 있다.

<49> 도 10은 실온보다 온도가 상승된 상태에서 액상실리콘고무(320) 속에 전도성 카본블랙(310)의 미세구조로 배향정도의 단면이 도시되어 있다.

<50> 상기 전기전도성은 전도성 카본블랙(310) 입자간에 액상실리콘고무(320)와 미세한 공간(narrow gap)을 두고 카본블랙 구조가 응집되어 있는데, 이 때의 미세한 공간이 포텐셜 장벽(potential barrier) 역할을 하며 열적동요(thermal

fluctuation)에 의해 전자가 이 미세한 공간(narrow gap)을 넘어 터널링(tunneling)됨으로서 발현된다.

<51> 본 발명에 따른 자기제어저항발열 기능은 터널링 전류(tunneling current)를 이용한다. 이것은 미세한 공간(narrow gap)의 사이가 1 nm 이내로 접근한 상태로 유지될 때 그 공간 사이를 흐르게 되며 거리에 매우 민감해서 거리의 변화에 지수 함수적으로 반비례하게 변화한다.

<52> 따라서, 도 10과 같이 온도가 상승되면 미세한 공간(narrow gap)의 사이가 넓어져 전기전도성이 낮아지고 저항값이 상승한다.

<53> 한편, 본 발명에 따른 카본유연성발열메쉬(200)는 액상실리콘고무를 사용하므로써 탁월한 유연성을 겸비하고 있으므로 본 발명에 따른 카본유연성발열메쉬의 응용 분야가 획기적이다.

【발명의 효과】

<54> 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 카본유연성발열메쉬는 자기제어저항발열 기능과 탁월한 유연성을 겸비하고 있으므로 본 발명에 따른 카본유연성발열메쉬의 응용 분야가 획기적이다.

<55> 이상에서 설명한 것은 본 발명에 따른 하나의 실시예에 불과한 것으로서, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 않고, 이하의 특허청구범위에서 청구하는 바와 같이 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변경 실시가 가능한 범위까지 본 발명의 기술적 정신

이 있다고 할 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

다음 조성비를 갖는 성분;

액상실리콘고무와 전도성 카본블랙의 혼합비율이 질량비를 기준으로 하여 약 100 : 1 ~ 15 로 혼합하여 자기제어저항발열 기능과 고유저항률이 실온에서 10 ~ 500 ($\Omega \cdot \text{cm}$)을 갖는 것을 특징으로 하는 전도성 조성물.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 액상실리콘고무의 열팽창계수가 $250 \times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ 이상 열적 성질을 갖는 것을 특징으로 하는 전도성 조성물.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 전도성 카본블랙의 입자크기가 40 nm이하 이며, 높은 전기전도성 구조 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 전도성 조성물.

【청구항 4】

제 1항 내지 제 3항에 있어서, 상기 전도성 조성물에 희석제(톨루엔 등)를 첨가하여 유동성이 원활하게하는 것을 특징으로 하는 전도성 조성물.

【청구항 5】

액상실리콘고무와 전도성 카본블랙의 혼합비율이 질량비를 기준으로 하여 약 100 : 1 ~ 15 로 혼합하는 단계(110);

액상실리콘고무와 전도성 카본블랙의 혼합물에 액상실리콘고무의 질량대비 1~100% 비율로 희석제(톨루엔 등)를 첨가하여 교반하는 단계(120);

일정한 형상을 갖는 구조 틀에 도포 또는 코팅하여 경화시키는 단계(130)를 통해 카본유연성발열메쉬를 제조하는 방법.

【청구항 6】

제 5항에 있어서, 일정한 형상의 구조를 갖는 틀에 0.1mm 정도의 두께로 코팅하는 것을 특징으로 카본유연성발열메쉬를 제조하는 방법.

【청구항 7】

제 5항에 있어서, 일정한 형상의 구조를 갖는 메쉬(240)는 씨줄(230)과 날줄(220)로 직조하되 씨줄 또는 날줄의 양 단부에 전원을 공급하기 위한 단자로 직조물의 씨줄 또는 날줄보다 더 길게 형성되는 단자부(210)로 구성되며, 상기 단자(210)부는 전도성이 우수한 주석도금농선, 은선 등의 양호한 도체금속선으로 직조하여 구성되는 것을 특징으로 카본유연성발열메쉬를 제조하는 방법.

【청구항 8】

제 5항에 있어서, 일정한 형상의 구조 틀이 판상, 봉상, 환상, 바 형태 등 다양한 형상의 구조 틀을 갖는 것을 특징으로 카본유연성발열메쉬를 제조하는 방법.

【청구항 9】

액상실리콘고무와 전도성 카본블랙의 혼합비율이 질량비를 기준으로 하여

약 100 : 1 ~ 15 로 혼합하여 일정한 형상을 갖는 구조들에 코팅하여 구성되는 것을 특징으로 하는 카본유연성발열메쉬.

【청구항 10】

제 9항에 있어서, 일정한 형상의 구조를 갖는 틀에 0.1mm 정도의 두께로 코팅하는 것을 특징으로 하는 카본유연성발열메쉬.

【청구항 11】

제 9항에 있어서, 일정한 형상의 구조를 갖는 메쉬(240)는 씨줄(230)과 날줄(220)로 직조하되 씨줄 또는 날줄의 양 단부에 전원을 공급하기 위한 단자로 직조물의 씨줄 또는 날줄보다 더 길게 형성되는 단자부(210)로 구성되며, 상기 단자(210)부는 전도성이 우수한 주석도금동선, 은선 등의 양호한 도체금속선으로 직조하여 구성되는 것을 특징으로 하는 카본유연성발열메쉬.

【청구항 12】

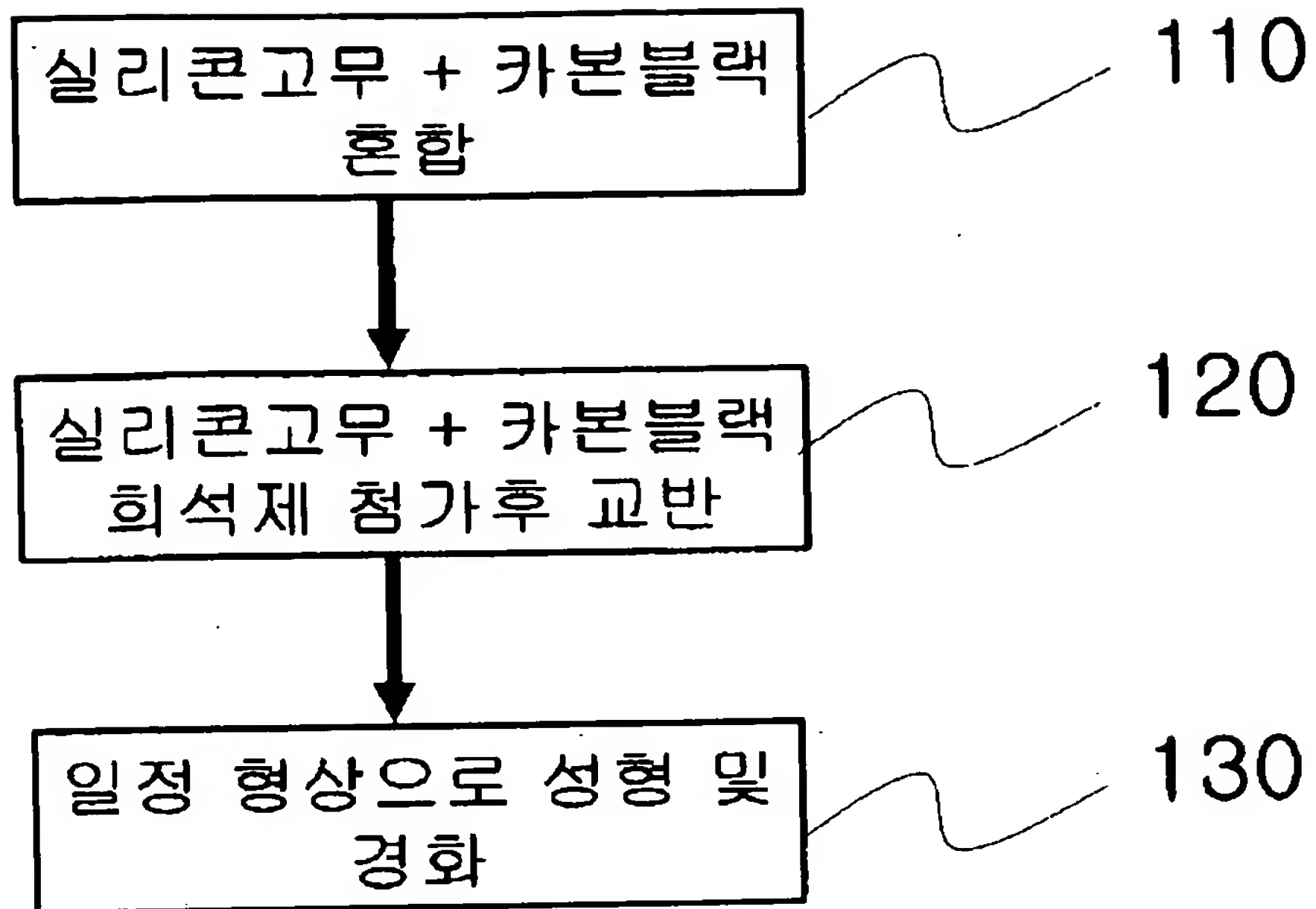
제 9항에 있어서, 일정한 형상의 구조 틀이 판상, 봉상, 환상, 바 형태 등 다양한 형상의 구조 틀을 갖는 것을 특징으로 하는 카본유연성발열메쉬.

【청구항 13】

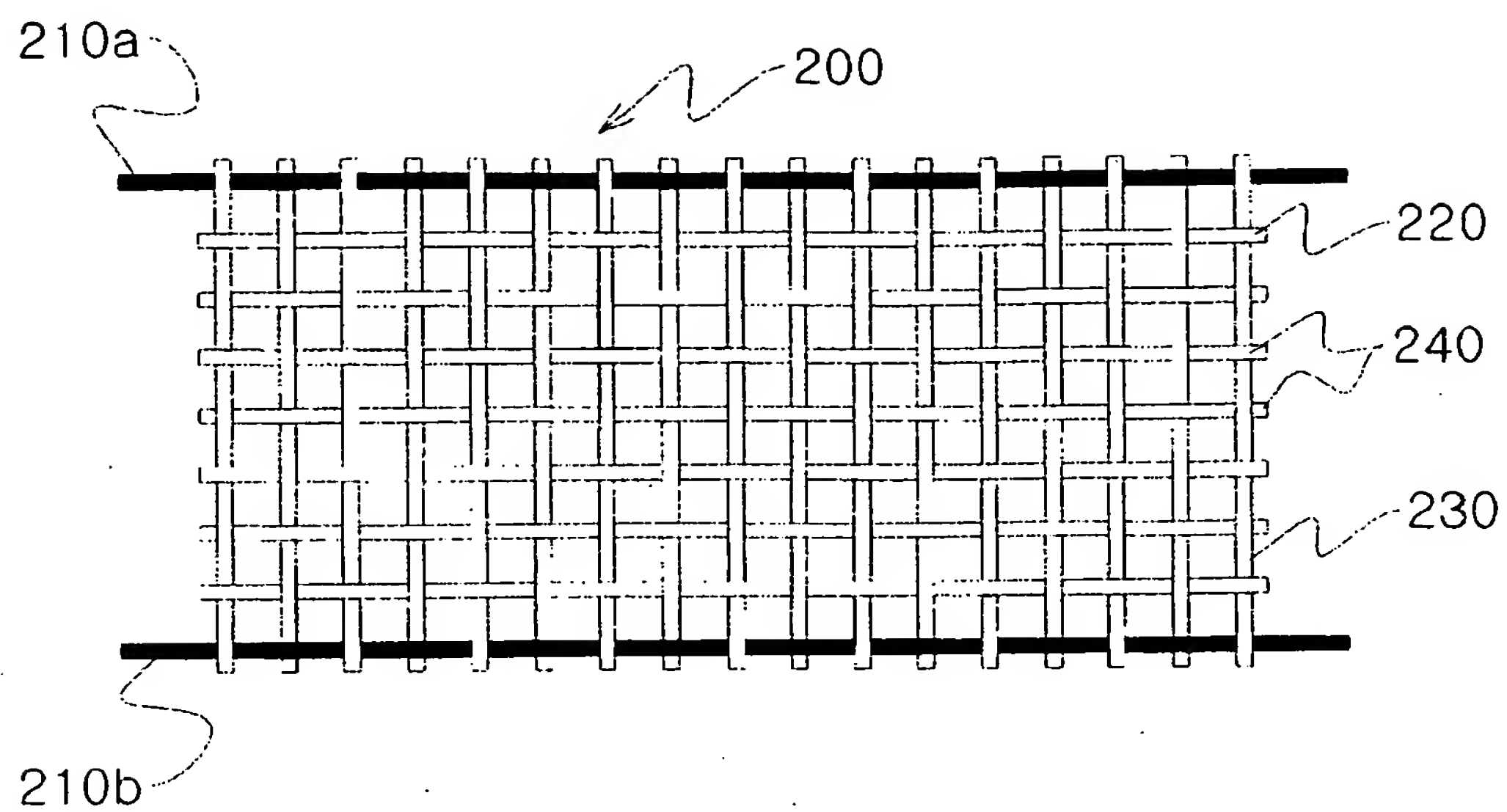
제 9항 내지 제 12항에 있어서, 도전성 조성물(250)에서 도전성 카본블랙(310)을 제외한 액상실리콘고무(320)와 희석제만으로 혼합, 교반하여 도전성 조성물(250)의 표면에 절연코팅(260)으로 구성되는 것을 특징으로 하는 카본유연성발열메쉬.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

항목	액상실리콘고무	폴리에틸렌(HDPE)
비중	1.04	0.94~0.97
유리전이온도(Tg)	-118~-132 ℃	-30 ℃
결정용융온도(Tm)	-	137 ℃
열팽창계수($10^{-6}/k^{-1}$)	270	150
연속사용온도	190 ℃	80~90 ℃

실리콘고무의 온도별 사용수명

온도범위	사용가능수명
-50~-30 ℃	10년 이상
-30~150 ℃	반영구적(20년 이상)
150~200 ℃	5~10년
200~250 ℃	1~2년
250~300 ℃	1~2개월
300~400 ℃	몇 주에서 몇 달

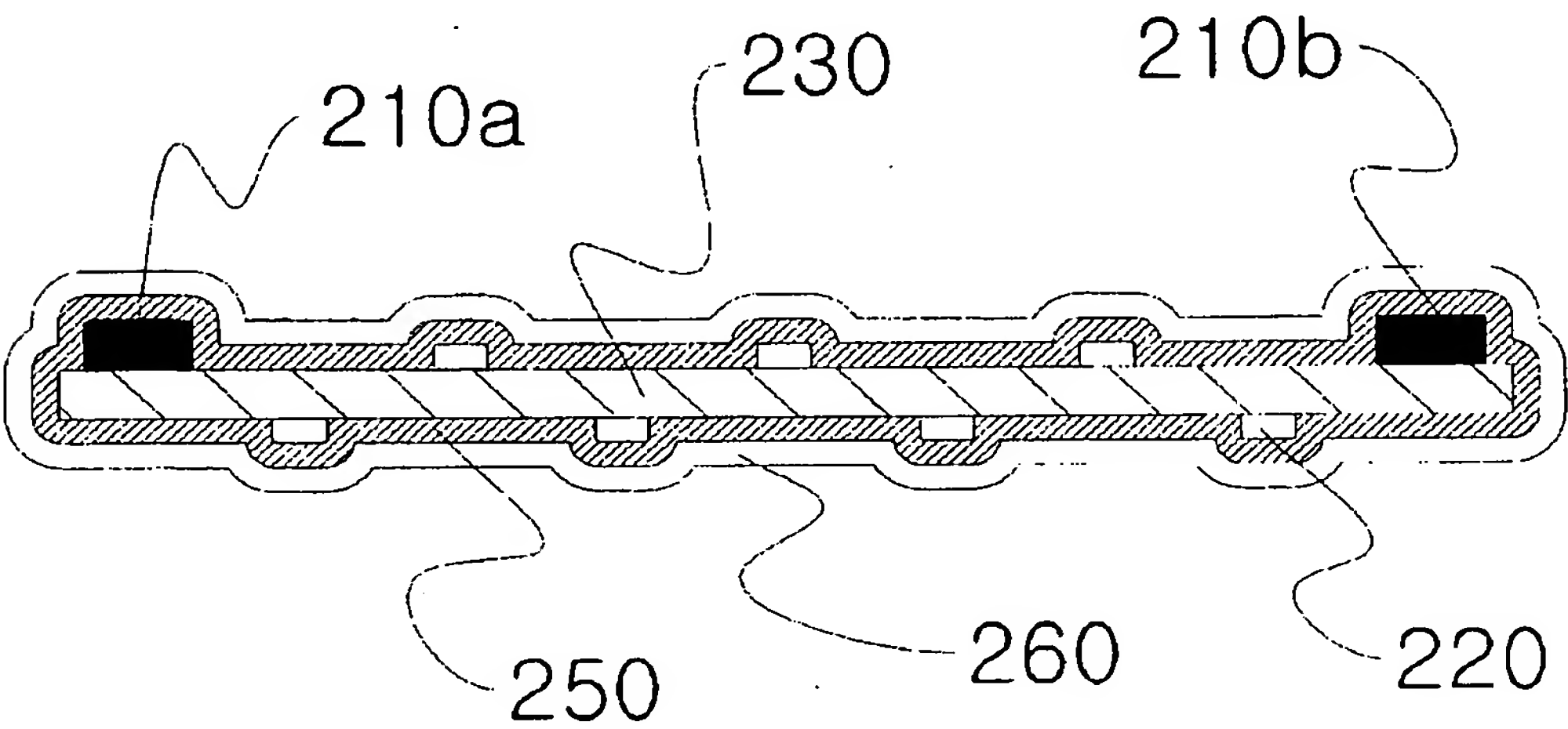
【도 4】

경화온도	경화시간
실온	4일 ~ 1주일
150 ℃	5 ~ 10 분
200 ℃	1 ~5 분

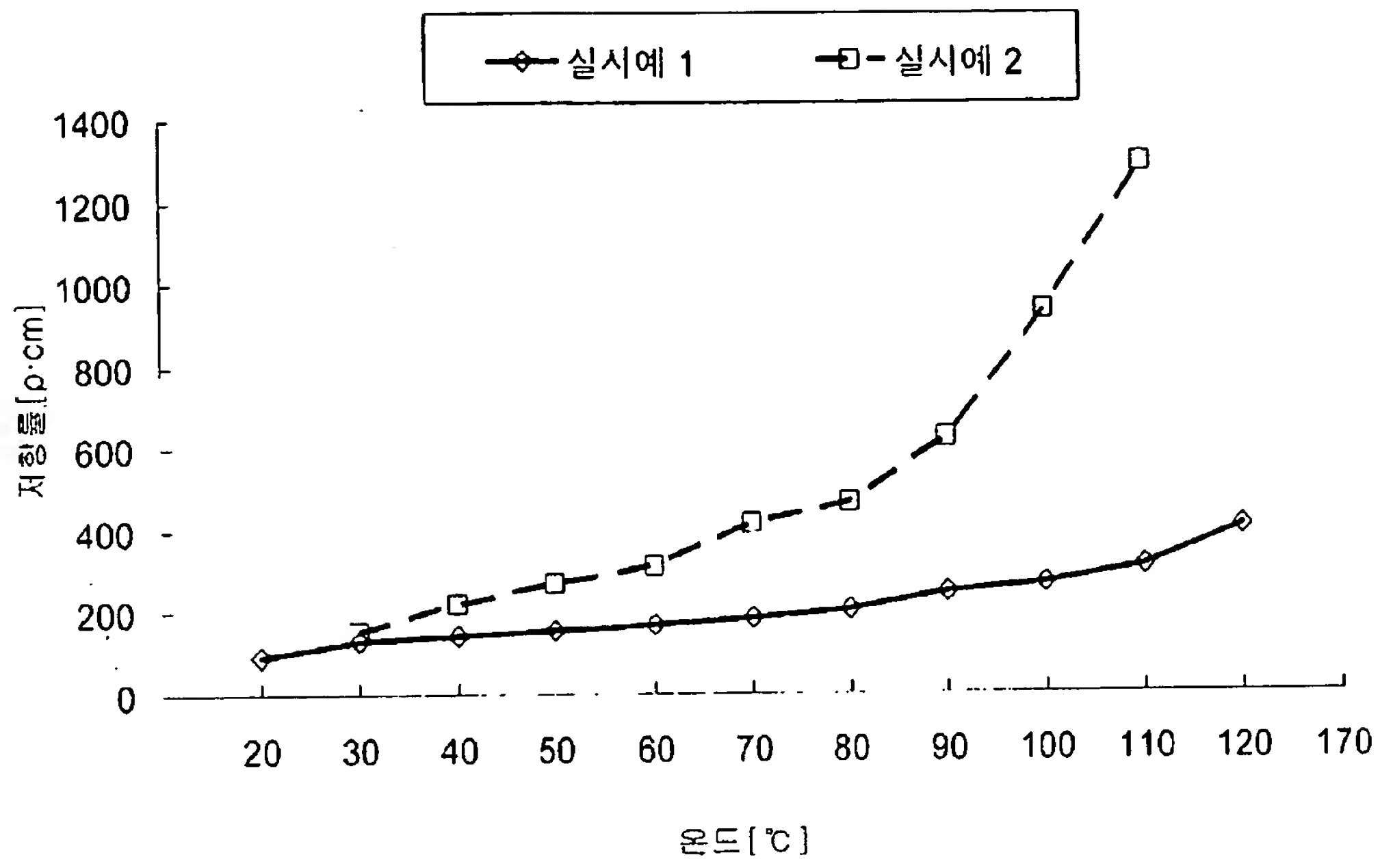
【도 5】

항목	Air Space Rate(%)	Primary Particle Diameter (nm)	Number of primary Particle(x 10 ¹⁵ piece/g)
전도성 카본블랙	60	40	38

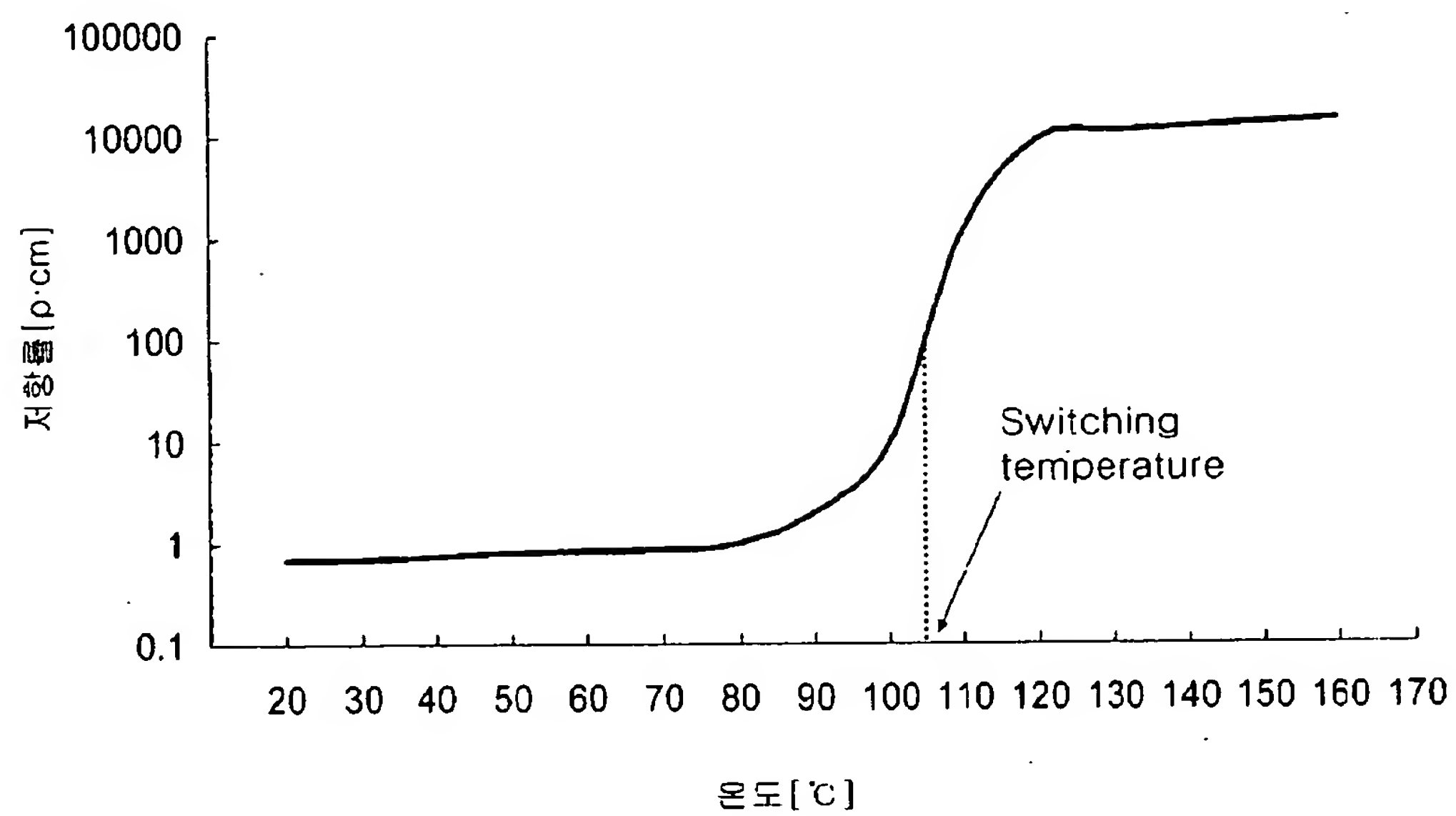
【도 6】



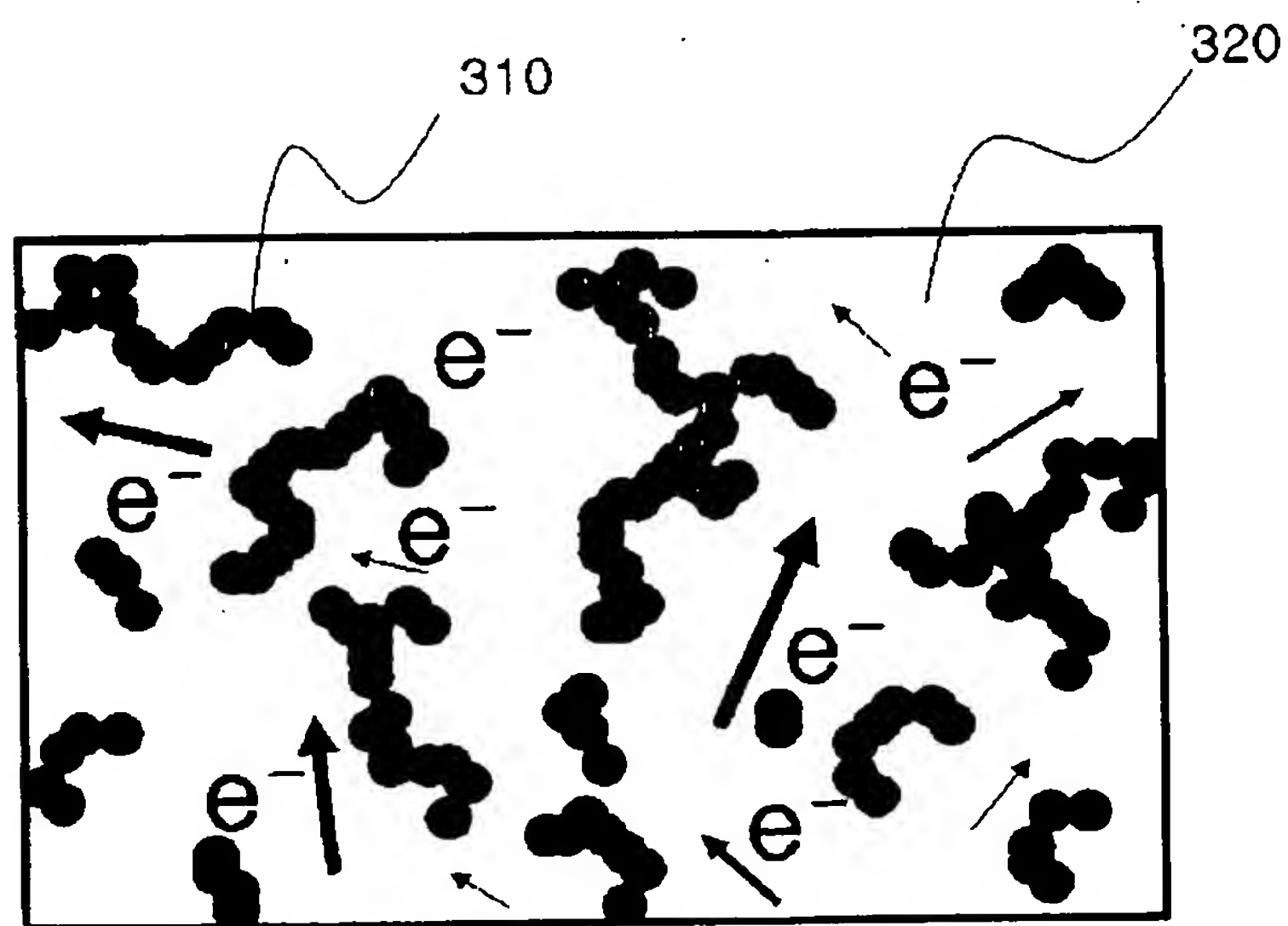
【도 7】



【도 8】



【도 9】



【도 10】

